

Prix Flon 1904

24

Mémoire
déposé pour le prix Flon

par M. Lelange



Mémoire déposé
à l'école supérieure de pharmacie.
Le 18 Juin 1904
pour l'obtention du prix J. Hon
par R. Delange



Sur trois homologues de la pyrocatechine



La pyrocatechine $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ (1) ne constitue pas, par elle-même, un médicament, mais, parmi les corps qui en dérivent, un grand nombre offrent un intérêt pharmacutique.

Le meilleur exemple, que nous puissions choisir, parmi ces dérivés est l'épinéphrine ou adrénaline. Sa constitution n'est pas connue, il est vrai, déterminée; mais, pour laquelle les travaux d'Abel, de Sakamur, de von Thier ont établi la relation directe avec la pyrocatechine. Fondue avec la potasse, l'adrénaline fournit un mélange d'acide pyrocatechique et de pyrocatechine; en outre, après fixation de deux groupes méthyle, l'oxydation donne de l'acide viratigène.

L'adrénaline donne lieu à toutes les réactions colorées des diphenols ortho et M. G. Bertrand (Comptes Rendus de l'Acad. des Sciences t. 138, p. 649) a vérifié la position relative des deux oxygènes, par la coloration rouge que provoque l'oxydation au moyen de la laccase.

Les créosotes, dont l'emploi est si considérable en pharmacie, sont essentiellement constitués, comme l'ont montré M. M. Béal et Choay (Bull. soc. chim. 3^e série t. 11, p. 705) par des éthers de la pyrocatechine et de ses homologues. Parmi les principaux la gaïacol, le méthylgaïacol ou Créosol, l'éthylgaïacol ou homocréosol, le propyl-

gàiacol au Cérulignol etc - 2
et de petites quantités de propylphénols.

Enfin le giàiacol est employé à l'état pur, au moins sous forme de carbonate, de divin benzoyle (Benzosol) $C_6H_4(OCH_3)_2$ - $CO-C_6H_5$.

Le thiocol est le giàiacol sulfonate de potassium $C_6H_3(OCH_3)_2SO_3K$

La giàiacitine est l'orthoxyphénosulfacitate de sodium $C_6H_4(O-CH_2-CO_2Na)$ - OH

Ces quelques exemples montrent tout l'intérêt qui suit susceptible de fournir les homologues de la pyrocatechine au point de vue pharmaceutique; surtout, si l'on considère que certains dérivés, de ce diphenol existent, très répandus, dans un grand nombre d'essences naturelles.

L'eugénol ou allylgàiacol dont la constitution a été établie par synthèse, par M. Mourou (Comptes Rendus Acad. des Sciences 6.121, p. 721) est contenu en grande quantité dans l'essence de fruits et de griffes de girofles, dans les essences de cannellier, de camphrier, de sarapas, de cubilaran, etc.

Le Safrol ou allylméthylène pyrocatechine se trouve dans l'essence de Sarapas, dans l'essence de camphre, les feuilles de cannellier, etc.

Le travail qui va suivre a pour but, l'étude de trois homologues de la pyrocatechine et de leurs dérivés.

Ces trois homologues sont:

La propylpyrocatechine $C_6H_3(OCH_2-CH_2-CH_2-OH)_2$ (3)
(1) - OH (4)

L'isopropylpyrocatechine $C_6H_3(OCH_2-CH(CH_3)-CH_2-OH)_2$ (3)
(1) - OH (4)

L'éthylpyrocatechine $C_6H_3(OCH_2-CH_2-CH_2-OH)_2$ (3)
(1) - OH (4)

La propylpyrocatechine a été obtenue au moyen de l'Eugénol et du Safrol qui sont des composés très répandus comme nous venons de le voir; aussi son étude comprendra-t-elle 3 parties. Deux autres parties seront consacrées l'une à son isomère iso-propylque, l'autre à l'éthylpyrocatechine.

Nous traitons donc les 5 chapitres suivants:

I Propylpyrocatechine

II Dichlorométhylène dioxypropylbenzène

III Carbonate de propylpyrocatechine

IV Isopropylpyrocatechine

V Ethylpyrocatechine.

Cet ordre a été adapté quoiqu'il soit sans sens descendant du nombre d'atomes de carbone, car les deux derniers des phénols ont été obtenus à l'aide de corps préparés au laboratoire et n'existant pas à l'état naturel comme le safrol et l'eugénol; ce qui nous a contraint de restreindre un peu leur étude au point de vue des dérivés.

Le seul homologue bien connu de la pyrocatechine est la méthylpyrocatechine découverte par Hugo Muller et retirée par MM. Béhal et Desnignes de l'absolu de la zéaï, aussi étudiée par M. Courin.

Les termes plus élevés de la série sont seulement signalés dans un brevet de la maison Merck à Darmstadt (D.R.P. 78.882. Bericht 28 p. 312) sans que les corps aient été décrits dans la littérature chimique. On condense la pyrocatechine avec la série des alcools au moyen du chlorure de zinc.

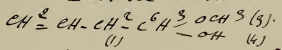
I Propylpyrocatechine

Ce diphenol a pour formule $\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{-CH}^2\text{-CH}^3\text{-OH}$,
il a été préparé au moyen des deux produits
naturels que nous avons vu :

- 1^{re} Au moyen de l'Eugénol.
- 2^{de} au moyen du Claprol.

1^{re} Propylpyrocatechine par l'Eugénol.

L'Eugénol est un allylgaiacol et sa formule
de constitution est la suivante :



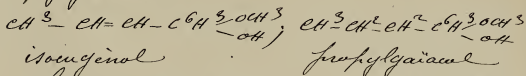
Il semble que par simple diméthylation
on doit obtenir l'allylpyrocatechine si phénol
ortho à chaîne latérale non saturée et qui
aurait pour formule : $\text{CH}^2\text{-CH}^2\text{-CH}^2\text{-CH}^3\text{-OH} \begin{matrix} (3) \\ \text{OH} \end{matrix} \begin{matrix} (4) \end{matrix}$

Or si l'on tente d'enlever le groupement
méthyle au moyen de l'acide bromhydrique
à 100°, par exemple, il se forme bien
du bromure de méthyle mais le groupement
allylique est attaqué (M. Maurel : Dict. de
Durtz 2^e Suppl. 3 p. 69)

On est donc conduit à saturer la liaison
éthylénique, à l'hydrogéner, opération qui
transforme le groupement $\text{CH}^2\text{-}$ en groupe-
ment saturé $\text{CH}^3\text{-}$, mais cette hydrogénation
ne peut s'effectuer tant qu'il existe une
fonction phénol dans la molécule, si
l'on veut employer comme hydrogénant
le sodium et l'alcool absolu bouillant.

Il paraît, en effet constant que la
possibilité pour un corps de donner un dérivé
sodé, le privera de la faculté de se laisser

hydrogèner dans ces conditions. Ainsi
l'isoeugénol ne se transforme pas en
propylgalaïacol.



L'acide cinnamique ne se transforme
pas en acide phénylpropionique



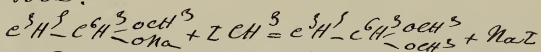
ac. cinnamique ac. phénylpropionique

Mais cette réduction s'effectue à l'aide
de l'acide isohydrique employé à une con-
centration déterminée.

Enfin M. Bouveault (Comptes Rendus
à l'Acad. des Sciences 6. 187. p. 328) a montré
que si l'on voulait étendre sa méthode
de préparation des alcools primaires au
moyen des éthers sels, à la préparation des
glycols, en partant de corps possédant une
fonction alcool et une fonction éther sel,
on n'obtenait pas de résultat.

Dans le cas qui nous occupe, nous
éthérifions donc la fonction phénol

~ Méthyleugénol. — Pour
préparer le méthyleugénol on fait
réagir l'iodeure de méthyle sur l'eugénol
sodé:



On dissout 100 gr d'eugénol dans 300 cc
d'alcool méthylique et l'on ajoute peu à
peu 14 gr de sodium. Quand le mélange
est refroidi on verse dans 120 gr d'iodeure
de méthyle, qui se trouve ainsi en excès.

On chauffe, ensuite, doucement au bain marie pendant 10 à 12 heures; après ce temps, on reprend le contenu du ballon par de l'eau et l'on épuise le mélange à l'éther. Le méthyleugénol, mélangé d'eugénol non étherifié passe en solution dans le dissolvant, on le lave avec une solution diluée de soude caustique, qui enlève le composé phénolique, puis avec de l'eau. L'éther séché, l'aim, après évaporation, un résidu qui fournit à la distillation 85% de méthyleugénol bouillant de 147° à 150° (Ciamician et Silber, Berichte 23. p. 116)

Par acidification au moyen d'un acide dilué, la liqueur alcaline abandonne 10% environ d'eugénol

La réduction du méthyleugénol ou allylvinatrol ainsi obtenu, en propylvinatrol au moyen du sodium et de l'acétal absolu bouillant, ne peut s'effectuer qu'après transformation préalable de l'allylvinatrol en propylvinatrol, en effet, il existe trois groupements isomères, non saturés de formule: C^3H^5 , ce sont: les groupements $CH^3-CH=CH-$; $CH^2=CH-CH^2-$; CH^3-C-CH^2- propylique, allylique, méthyléthylé.

Ciamician et Silber, Berichte 23. p. 1162] ont montré que le méthyleugénol, le sapol, qui possèdent des chaînes allyliques ne fixaient pas l'hydrogène, tandis que l'isométhyleugénol, l'isosapol,

4

composés correspondants à chaîne propène-
nylique sont aisément réduits. M. Biffenau
(Comptes Rendus de l'Acad. des Sciences 8.186. p. 846)
a montré d'autre part que la chaîne métho-
éthényle se comport- comme la chaîne
propénylique, vis à vis du sodium et de
l'alcool absolu, et se transforme en chaîne
isopropénylique $\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{CH}^2 \end{matrix} > \text{C} - \rightarrow \begin{matrix} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{CH}^3 \end{matrix} > \text{CH}$
Le méthoéthénylphène hydrogéné dans
ces conditions fournit le cumène

— Propényl vératrol. — Pour opérer
la réduction nous avons donc du isomérique
le méthylengénol ou allyl vératrol en
isométhylengénol ou propényl vératrol;
et pour cela nous avons employé la
méthode générale, qui consiste à chauffer
à l'ébullition le composé à isomériser, avec
une solution alcoolique concentrée de
potasse.

On chauffe donc 8 grs méthylengénol
à reflux pendant 24 heures avec 200 gr de
potasse dissoute dans 400 gr d'alcool
à 90°. Après refroidissement, on verse
le contenu du ballon sur 200 gr de glace
et on distille tout l'alcool qui passe
à la température du bain marie
bouillant. On dilue le résidu contenu
dans le ballon après son refroidissement,
et l'on épuise le propényl vératrol ou
isométhylengénol au moyen de l'éther
ou de la benzine.

Pour les quantités indiquées ci-dessus

on obtient 78% de propényl viratrol 8
bouillant de 262° à 264° à la pression ordinaire.
Ce composé est identique à celui qui a été
obtenu par Ciamician et Silber (Bericht-
23. p. 1166) et qui bout à 263°.

La solution de propényl viratrol dans l'acide
sulfurique est rouge.

On remarquera que nous avons obtenu
l'isométhyleucéjénol en préparant d'abord
le méthyleucéjénol, puis isomérisant ce
composé; on aurait pu éthérifier par
l'iodeure de méthyle, l'isoeucéjénol solide;
mais l'éthérification de l'eucéjénol ou
de l'isoeucéjénol étant également fautive,
si l'on considère que l'isomérisation du
méthyleucéjénol s'opère plus facilement
que celle de l'eucéjénol, il y a avantage
à employer la première méthode.

Propyl viratrol. — $\text{C}_8\text{H}_7\text{C}_3\text{H}_5\text{OCH}_3$
 OCH_3

La réduction du propényl viratrol
peut s'effectuer par les deux modes opératoires
suivants:

a/ Ou bien, on introduit la solution
alcoolique du corps à réduire dans un
ballon muni d'un réfrigérant très
puissant en cuivre ou en plomb, on
porte le liquide à l'ébullition et on
ajoute le sodium peu à peu, aussi vite,
toutefois que le permet la condensation de
l'alcool.

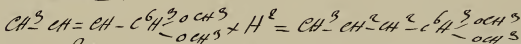
b/ Ou bien, au contraire on verse la
solution alcoolique du corps à réduire

sur le sodium placé au préalable dans le ballon surmonté d'un réfrigérant puissant l'addition du liquide se fait au moyen d'une ampoule à robinet et aussi rapidement que possible pour que la réaction soit très brutale.

On achève la dissolution du sodium quand le liquide a été ajouté, en chauffant au bain marie ou en ajoutant encore un peu d'alcool.

Ainsi: 76 gr de propylvinylacétate sont mis en solution dans 100 cc d'alcool absolu puis versés sur 80 gr de sodium, c. a. d. 4 fois la quantité théorique. Quand tout le sodium a disparu, on verse le contenu du ballon dans une terrine où il se prend en masse par refroidissement; on ajoute peu à peu 500 gr de glace ce qui dissout l'éthylate de sodium formé. On distille l'alcool au bain marie, le résidu de la distillation est dilué de nouveau avec de l'eau, puis épuisé à l'éther, on lave la liqueur éthérée, sèche sur le sulfate de soude anhydre et on évapore l'éther. On obtient alors 63 gr de propylvinylacétate qui bout de 23° à 24°.

La réduction s'est effectuée d'après l'équation suivante:



Cependant des traces de composé éthylélique se rapportent toujours à la réduction, même lorsqu'on emploie 8 atomes de sodium c. a. d. la quantité nécessaire pour dégager 4 H². Si l'on diminue, en effet, une goutte de propyl

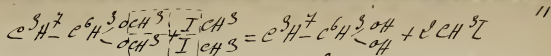
- Vénatol bouillant de 239° à 244° à la pression ordinaire, dans un centimètre cube de sulfure de carbone, et qu'on ajoute 8 gouttes d'une solution au dixième de brome dans le sulfure de carbone, la coloration jaune produit par l'addition du brome ne persiste qu'à partir de la deuxième goutte.

La présence du propénylvénatol est d'ailleurs sans inconvénient, puisque, lors de la déméthylation au moyen de l'acide iodhydrique ce composé est détruit et ne donne pas de propénylpyrocatechine qui souilleraient la propylpyrocatechine.

Si au lieu d'employer l'alcool absolu, on prend l'alcool propylique ou l'alcool amylique pour effectuer la dissolution du sodium et par conséquent l'édégagement d'hydrogène, la réduction du produit, en est favorisée, puisqu'on opère à une température plus élevée.

Enfin l'emploi d'autres moyens d'hydrogénation, tels que le zinc et l'acide chlorhydrique, l'amalgam de sodium en présence d'eau et en présence d'alcool, a laissé le propénylvénatol inaltéré.

Propylpyrocatechine. — $\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}_2$
L'enlèvement des deux groupes méthyle au propylvénatol et leur remplacement par deux atomes d'hydrogène fournit directement la propylpyrocatechine; cette déméthylation s'opère au moyen de l'acide iodhydrique qui fournit la quantité stœchiométrique d'iode de méthyle.



On introduit un mélange de 50 gr de propylvinatol et de 160 gr d'une solution aqueuse d'acide iodhydrique, bouillant à 128° la densité sur un bécane est égale à 1,8 et contenant environ 90 gr de gaz H_2 (théorie 78), dans un petit ballon à tubulure latérale, relié à un bain réfrigérant descendant; le mélange s'échauffe spontanément, on provoque la distillation de l'iodure de méthyle en chauffant très légèrement. Le thermomètre monte pendant la durée de la distillation de 110° à 115°. On recueille ainsi 76 gr d'iodure de méthyle (théorie 78 gr)

Le contenu du petit ballon est constitué par du propylvinatol non attaqué, de l'éther monométhylé de la propylpyrocatechine et enfin surtout de propylpyrocatechine, le tout sailli d'iodure mis en liberté.

M. M. Béal et Choay ont montré (Bull. soc. chim. 3^e série t. 9. p. 148) que des corps possédant une fonction phénol étaient entraînés par la vapeur d'eau, tandis que les phénols diatomiques n'étaient pas entraînés.

On reprend donc par l'eau, le contenu du ballon, afin de séparer l'excès d'acide iodhydrique puis on entraîne l'huile qui se sépare par un courant de vapeur d'eau.

Le propylvinatol et le propylgalaol passent à la distillation; il est facile de les séparer par la soude. Le produit non entraîné est repris par l'éther et comme il est fortement

coloré, on le lave avec une solution diluée de bisulfite de soude, jusqu'à décoloration; enfin pour purifier la propylpyrocatechine on traite l'huile décolorée par une lessive de soude au dixième, et après avoir lavé la solution sodique du diphenol par l'éther on l'acidule de façon à mettre le phenol en liberté.

L'huile qui se sépare est épuisée à l'éther, la solution éthérée est lavée au bicarbonate puis à l'eau et séchée + après évaporation de l'éther il reste 35 gr de produit que l'on distille dans le vide et qui bout de 165° à 166° sous 22 mm. Pour les quantités de propylvinatol et d'acide isohydroquin employées ci dessus on aurait pu obtenir 41 gr de propylpyrocatechine.

Le diphenol possède toutes les propriétés de celui qui s'obtient au moyen du saprol, propriétés que nous décrirons à la suite de ce nouveau mode de préparation.

2° Propylpyrocatechine par le Saprol.

Le saprol est l'allyl-méthylène-pyrocatechine
$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_2$$

constitution qui se distingue de celle de son isomère l'isosaprol que M. Moureu a montré être un diène propénylique par synthèse directe.

La molécule du saprol contient une chaîne non saturée, or nous nous sommes proposé de séparer le groupement

13
 méthylénique = CH^2 par un traitement
 au perchlorure de phosphore. Mais lorsqu'on
 traite un tel composé non saturé par PCl^5
 il y a bien liquéfaction complète de toute
 la masse mise en réaction et formation
 de trichlorure de phosphore, sans qu'on
 puisse séparer le diéthylol ortho.

Nous opérerons donc ici comme dans le
 cas précédent, en transformant d'abord la
 chaîne latérale éthylénique C^3H^5 en chaîne
 saturée C^3H^7 .

Le groupement allylique du safran
 n'est pas plus réductible que celui du méthyl
 eugénol au moyen du sodium et du calcium
 absolu bouillant. Nous avons donc préparé
 l'isosafran. Ce corps peut s'obtenir en
 chauffant simplement le safran en vase clos
 avec du sodium ou de la potasse sèche.

Il se forme de l'isosafran sans la réaction
 indiquée par M. M. Berthel et Effenauer
 (Comptes rendus de l'acad. des sciences 6. 18 Ep. 63)
 de l'iodure d'éthyle sur le pipéronal en
 présence de magnésium -

Cependant nous avons employé la
 méthode suivante

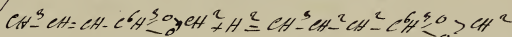
Isosafran ou propénylpropénylèneisopropylacétate
 $\text{CH}^3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{C}^6\text{H}^3 - \text{O} > \text{CH}^2$

On traite le safran par une solution de
 potasse alcoolique; 60 gr de safran sont
 chauffés reflux avec une solution contenant
 150 gr de potasse dans 300 gr d'alcool à 90°
 pendant 24 heures. On ajoute de l'eau, on

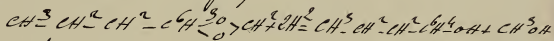
distille l'alcool au bain marie bouillant et l'on épuise la liqueur alcaline non distillée. On extrait ainsi 50 à 80 g d'isosafrol qui bout de 242° à 246°, on le réduit en propylmethylène pyrocatechine de la façon suivante:

Propylmethylène pyrocatechine $\text{CH}^3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}^3$

La réduction de l'isosafrol qui fournit le dihydrosafrol provoque en même temps un déboulement de la molécule, Ciamician et Selber (Berichte 23 p. 1162) ont montré, en effet, qu'à côté de la réduction cherchée:



il y avait formation de méthylpropylphénol et d'alcool méthylique



L'isosafrol donne ainsi un composé phénolique d'hydrogène contenant un atome d'oxygène de moins que lui

Dans cette réduction le groupement méthylénique a partiellement disparu.

Nous avons opéré de la façon suivante:

On fait causer 50 g d'isosafrol dans sans 2000 g d'alcool absolu sur 100 g de sodium. Quand la dissolution du sodium est achevée, on verse le contenu du ballon dans un flacon où il se solidifie, on mélange ensuite avec un kilogr. de glace environ et l'on sépare l'alcool mis en liberté, par distillation.

Le résidu contenu dans le ballon se sépare en deux couches, la couche supérieure est constituée par un mélange de safrol résiduel et du dihydrate sodé du propylphénol en solution

alcoolique, le divinisé sodé du phénol est rendu¹¹
insoluble par la grande concentration en soude
de la couche aqueuse inférieure. Le premier
travaux à l'eau de la couche huileuse
donnant le propylphénol sodé et permet
de séparer le dihydrosafrol par épuisement
à la benzine, ou par la solution benzénique
et on le sèche sur du sulfate de soude anhydre.
Après évaporation de la benzine, on recueille
un résidu qui fournit à la rectification dans
le vide 100 gr de dihydrosafrol bouillant de
128° à 129° sous 21 mm

Quant à la liqueur alcaline épuisée, elle
retient évidemment en solution le propylphénol
qu'elle abandonne par acidification. On
sépare ainsi 3 gr de propylphénol qui bouillent
dans le vide de 128° à 132° sous 18 mm et de
123° à 131° sous 7.62 mm

Ce propylphénol possède toutes les propriétés
indiquées par Ciamician et Silber (Berichte
23, p. 1162). Après éthérification de sa
fonction phénol au moyen de l'iodure de
méthyle, ce qui donne le propylanisole
 $C_6H_5-C_6H_4-OCH_3$, on agit de l'éther ainsi formé
et l'on obtient de l'acide méthoxyphénolique
méta; le propylphénol est donc le méta-propyl-
phénol.

Le dihydrosafrol est un liquide incolore
d'odeur agréable et faible, il se dissout
dans l'acide sulfurique avec une coloration
jaune intense. L'entraînement du groupement
 CH_2 de ce composé peut s'effectuer de la

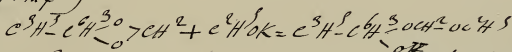
façon suivante :

~ Propylpyrocatechine. Différentes méthodes permettent d'opérer la destruction des éthers méthyléniques :

a/ On peut chauffer le composé en vase clos à 100° avec de l'acide chlorhydrique dilué; le propional a pu être transformé ainsi en aldehyde pyrocatechique avec dépôt de charbon

$$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{HCl} = \text{CHO}-\text{C}_6\text{H}_3\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{C} + \text{H}_2\text{O}$$

b/ On peut encore chauffer le dérivé en autoclave avec de la potasse alcoolique et même à la pression ordinaire comme nous le verrons, ce qui provoque l'ouverture d'une fonction phénol. Ainsi le sapal chauffé dans ces conditions donne l'éthoxyisounginol (Ciammicau et Silber Bericht 27 p. 1470)

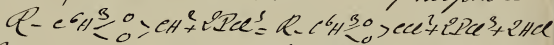


Nous avons pu dans le cas de la propylpyrocatechine obtenir le composé correspondant puis passer au diphenol par hydrolyse du composé.

c/ Enfin la méthode que nous considérons comme constituant un véritable mode de préparation d'un diphenol, à chaîne latérale saturée, à partir de son éther méthylénique, est le traitement de cet éther par le perchlorure de phosphore. Dans cette réaction on transforme le groupement $\text{O}-\text{CH}_2$ en groupement $\text{O}-\text{CCl}_2$ instable, qui par action de l'eau engendre de l'acide chlorhydrique et de l'acide carbonique et forme

deux fonctions phénol

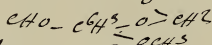
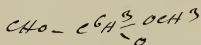
Dans son action sur le groupement $=CH^2$, le perchlore de phosphore semble réagir comme une simple saure de chlore, deux molécules de PCl^3 fournissent en effet à côté du d'acide dichloré, 1 mol. de trichlore de phosphore



M. Maurel (Ann. ch. et Phys. 1899 [18] p. 98) a montré que dans son action sur l'éthanol pyrocatechique $C_6H_3 \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \end{smallmatrix} CH_2 - \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagdown \end{smallmatrix} O$ le perchlore de phosphore donnait naissance à de l'acide chlorhydrique et à du trichlore

L'action du perchlore est générale et s'applique aux éthers méthyléniques, sur la même molécule de phénol ou sur deux molécules différentes.

Ainsi MM. Perigue et Esauult (Bull. 130, 111 Juin 1893) préparent la vanilline par le méthylène eugénol, ce qui leur fournit la méthylène vanilline



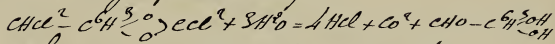
Le perchlore de Phosphore puis l'eau dissocient ce composé en deux molécules de vanilline.

D'une façon analogue, et nous nous trouvons ici dans des conditions voisines de celle qui nous intéressent l'Etzig et Remsen (Ann. Lieb. 144 p. 119) ont préparé l'aldéhyde protocatechique à partir du pipéronal.

Le pipéronal, en effet, traité par le perchlore de phosphore fournit comme dans le cas précédent un mélange

18

d'oxychlorure et de trichlorure de phosphore
 $\text{CHO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} > \text{CH} + 3\text{PCl}_5 = \text{POCl}_3 + 2\text{PCl}_5 + \text{CHCl} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} > \text{CCl}$
 et le composé chloré formé se dissout + HCl
 sous l'influence de l'eau bouillante ou
 avec chlorhydrique et anhydride carbonique
 et aldéhyde protocatéchique



La même méthode permet de faire
 facilement de l'acide pipéronylique à l'acide
 protocatéchique

Dans le cas qui nous occupe, si l'on traite
 le safrol ou le rosafrol par le perchlore
 de phosphore, on sépare facilement par
 distillation dans le vide du trichlorure de
 phosphore mais le composé complexe
 qui a pris naissance seurnit en présence
 de l'eau, uniquement des gouttelettes.

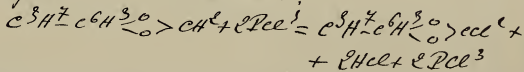
Cimmi en ajoutant peu à peu 168 gr de
 safrol (1 mol) à 450 gr (2 mol + léger excès)
 de perchlore de phosphore, on constate
 qu'il se produit une réaction très régulière
 avec dissolution de la totalité du perchlo-
 re de phosphore. On favorise d'ailleurs
 cette dissolution en chauffant le mélange
 de la réaction au bain marie. Pendant
 toute la durée de l'expérience le dégage-
 ment d'acide chlorhydrique s'effectue
 régulièrement. Si l'on distille on
 recueille sans brève 125 à 130 gr de
 trichlorure de phosphore c. a. d. la
 moitié du poids théorique 275 gr
 le composé dont on a séparé le trichlorure

pour C_3H_7 sans que les molécules du dérivé $\text{C}_3\text{H}_7\text{-C}_6\text{H}_3\text{O}$ de C_3H_7 131^{re} molécule de trichlorure de phosphore est donc restée combinée avec le composé chloré. L'étude de ce dérivé n'a pas été approfondie.

Si l'on effectue la même réaction, avec l'isosafal, on obtient des résultats analogues. On évite la formation du composé complexe ainsi formé, et dont la présence est due à la liaison éthylinique de la molécule, en réduisant cette liaison éthylinique qui est aussi sensible à l'action des chlorures de phosphore qu'elle l'était à celle de l'acide iodhydrique dans le cas de l'isoeugénol.

En effet, quand on verse peu à peu et même assez rapidement le propylmethylène pyrocatechine, sur le perchlore de phosphore, la réaction s'effectue très doucement; au coloration du liquide en rouge acajou; il est néanmoins peur que la réaction soit complète de chauffer le mélange au bain d'huile jusqu'à 140° en agitant constamment. Le terme est atteint lorsque tout le perchlore de phosphore est dissout et que les fumées d'acide chlorhydrique ont cessé de se dégager.

La réaction dont nous donnons tous les détails au chapitre spécial consacré à ce dérivé de chloré, s'effectue d'après l'équation suivante;



et la quantité de trichlorure de phosphore³ obtenue est toujours théorique depuis la réduction de la chaîne éthylénique.

Le composé chloré $C^3H^7.C^6H^3O_2 > CCl^2$ ayant été ainsi obtenu, il était à prévoir que sa décomposition par l'eau fournirait la propylpyrocatechine, comme le corps isolé par Fittes et Remsen de $C^3H.C^6H^3O_2 > CCl^2$ à partir du pipéronal leur a fourni l'aldehyde pyrocatechique.

Quand on traite par l'eau à l'ébullition le dichlorométhylène propylpyrocatechine la réaction s'effectue suivant l'équation:

$$C^3H^7.C^6H^3O_2 > CCl^2 + 2H_2O = 2HCl + CO_2 + C^3H^7.C^6H^3O_2.OH.$$

La constitution du dirisi' dichloré se trouve d'ailleurs établie par cette décomposition.

Si l'on verse peu à peu le dichlorométhylène dioxypropylbenzène dans un grand excès d'eau froide, il y a échauffement immédiat, coloration bleu foncé de l'huile qui se précipite et l'on constate facilement le dégagement d'acide carbonique au moyen de l'eau de baryte qui donne un peu petit blanc, soluble dans l'acide chlorhydrique dilué avec effervescence. On achève la réaction en faisant bouillir le mélange et l'on arrête l'action de la chaleur quand l'acide carbonique a cessé de se dégager.

L'épuisement à l'éther de la partie aqueuse permet de repasser l'eau résiduelle

acide par la mise en liberté de HCl. 21
si l'on dose cet acide chlorhydrique on
trouve pour 15 gr de composé de chlorure mis
en œuvre 4 gr 28 d'HCl la quantité théorique
étant de 4 gr 70

L'éther fournit après évaporation
4 gr de propylpyrocatechine bouillant de
163° à 166° sous 22 mm et cristallisant
par refroidissement

Actin de la potasse alcoolique sur
le dihydrosafrol.

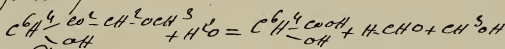
Nous exposerons rapidement et
en peu de lignes ce procédé qui doit être
considéré plutôt comme un mode de
formation que comme un mode de
préparation de la propylpyrocatechine

En traitant le dihydrosafrol par la
potasse alcoolique, j'ai obtenu le méthoxy
dihydrocynéol ou l'éthoxydihydrocynéol.
$$C^3H^7 - C^6H^3O > CH + C^4H^5OK = C^3H^7 - C^6H^3OCH^2OC^2H^5$$

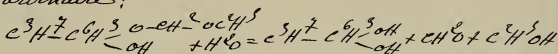
On chauffe deux parties de dihydrosafrol
avec deux parties de potasse et une partie
d'alcool à 90° au bain d'huile à 175°-180°
pendant le jour, après ce temps le ballon
dans lequel on a opéré contient une masse
brune que l'on reprend par l'eau chaude.
L'autre composé phénolique passe en
solution alcaline et se sépare facilement
du dihydrosafrol non attaqué en lavant
la liqueur potassique à l'éther. Lorsqu'on
acidule la solution alcaline le phénol
se sépare. Pour 100 gr de dihydrosafrol

traités, on obtient 7 ggr de liquide jaune clair
bouillant de 175° à 180° sous 28 mm et soluble
dans les alcalis. C'est l'éthoxydihydrocucujénol
On retrouve l'éd. dihydrocucujénol non transformé.

Or, il existe un corps qui a été appelé le
mésotane et qui a pour formule $C_6H^4-CO^2-CH-OCH^3$
et qui s'hydrolyse en perdant de l'aldehyde
formique



De même, si l'on soumet l'éthoxydihydro-
cucujénol à l'action des acides dilués, il y a
formation de propylpropionate avec
séparation d'aldehyde formique et d'alcool
ordinaire:



On emploie pour opérer ou du double-
ment l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique
en solution dans l'eau à 9,5 pour 100
ou encore l'acide acétique au dixième.
On porte le mélange à l'ébullition et
on caractérise l'aldehyde formique
d'abord à son odeur si intense et si caracté-
ristique, puis à la recoloration du réactif
de Schiff.

L'alcool formé est facile à caractériser à
l'état d'iodoforme dans les premières gouttes
de distillation de la liqueur à l'ébullition;

ou encore si on opère l'hydrolyse
ou une solution concentrée d'acide
acétique on perçoit nettement l'odeur
d'acétat d'éthyle.

L'épuisement par l'éther de la liqueur

aussi permet de séparer la propylpyrocatechine²³ de l'éthoxypropylpyrocatechine. On a 10% de propylpyrocatechine bouillant de 160 à 164 sous le mm.

~ Propriétés de la propylpyrocatechine. — La propylpyrocatechine est un corps solide blanc, cristallisant en masse compacte quand on la laisse refroidir après fusion, cette solidification est très difficile quand elle est impure ou contient un peu d'eau.

Elle possède une odeur faible de phénol et est peu soluble dans l'eau, mais très soluble dans la plupart des dissolvants organiques, alcool, éther, chloroforme, acétone, sulfure de carbone, benzine, etc. — Par cristallisation dans la ligroïne légère (30°-60°) elle fournit de petites lamelles qui fondent à 60° et ne colorent en rose avec le temps.

La propylpyrocatechine bout à 169° sous 22 mm.

Ses solutions dans les lessives alcalines se colorent rapidement en brun à l'air.

Les solutions aqueuses de propylpyrocatechine précipitent les solutions d'acétate de plomb en blanc.

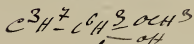
L'azotate d'argent ammoniacal est réduit immédiatement et à froid par la propylpyrocatechine, si l'on chauffe légèrement on obtient très facilement réduction ou formation de miroir sur les parois du tube.

La liqueur de Fehling se réduit à chaud.

en forme de propylpyrocatechine

Nous avons préparé les éthers suivants de la propylpyrocatechine

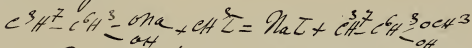
Ether monométhylique ou propylgâïacol.



Le propylgâïacol $\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}_6\text{H}_3-\text{OCH}_3^{(3)}$ possède un isomère $\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}_6\text{H}_3-\text{OCH}_3^{(4)}$ Le produit que nous avons obtenu est probablement un mélange de ces deux corps. En effet

Le dérivé méthylé que nous avons obtenu provient, au lieu de la diméthylation partielle du propylpyrocatechol, entraînement à la vapeur d'eau et lavage à la soude, le produit pour en solution sodique.

ou bien, de la méthylation de la propylpyrocatechine par une molécule d'iodure de méthyle



On dissout 78 g de propylpyrocatechine dans 100 g d'alcool méthylé absolu et l'on ajoute 1 g 10 de sodium, puis on chauffe à reflux ou l'on chauffe de sodium de méthyle pendant 10 heures. On sublime l'alcool, on entraîne le résidu à la vapeur d'eau et l'on sépare le propylgâïacol sans le produit entraîné par lavage à la soude. Finalement on obtient 59 g de produit bouillant de 133° à 135° sous 17 mm et de 245 à 246 à la pression normale ce corps qui répond à la formule ci-dessus doit être du propylgâïacol mélangé de son isomère, car il n'est pas identique au Cornuol décrit par

Partronick (Monatsh. für Chemie, 4, 188)

et bailliant à 240. 241. L'auteur assigne
à ce composé la formule $C_8H_7 - C_8H_3 - OCH_3$ (3)
(11) - OH (4)

~ Ether diméthylé ou propylveratrol

Ce composé est identique au dihydro méthyl
eugenol déjà obtenu par Ciamician et
Silber et a pour formule $C_8H_7 - C_8H_3 - OCH_3$ (3)
(11) - OCH₃ (4)

C'est un des termes du passage de l'eugenol
à la propylpeperatichine qu'il fournit comme
nous avons vu par simple diméthylation
au moyen de l'acide iodhydrique

Sur mode de préparation est, au lieu
celui que nous connaissons : réduction de la
chaîne propenylque de l'isoeugenol au
moyen du sodium et de l'alcool absolu
bailliant.

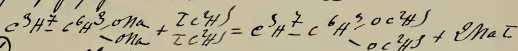
au lieu : celui qui consiste à
traiter la peperatichine diiodée par
l'iodure de méthyle en solution sans l'alcool
méthylé

Dans les deux cas on obtient un liquide
incolore à odeur faible bailliant de
24 à 24½°. La température indiquée par
Ciamician et Silber (Berichte 23, 1167)
est de 246°

366

~ Ether diéthylique de la propylpyrocatechine : $C^3H^7 - C^6H^3 \begin{smallmatrix} \text{OC}^2H^3 \\ \text{OC}^2H^3 \end{smallmatrix}$

La diéthylpropylpyrocatechine se prépare par action de l'iodure d'éthyle sur la propylpyrocatechine disodée.



Pour effectuer cette réaction, on dissout 59 gr de sodium dans 300 cc d'alcool absolu puis on ajoute peu à peu 18 gr d'éther propylpyrocatechiné la solution alcoolique prend aussitôt une coloration bleu cendré. on ajoute un excès d'iodure d'éthyle soit 50 gr (théorie 37 gr) et on chauffe au bain marie à reflux pendant 5 à 6 heures.

Après ce temps, on renverse le réfrigérant et on distille tout l'alcool qui passe au bain marie bouillant. Le contenu du ballon laisse déposer un précipité d'iodure de sodium. on le traite par l'eau et on épuise la solution aqueuse à l'éther, après un lavage de la solution éthérée avec une solution de soude caustique qui enlève les composés phénoliques, on passe à l'eau jusqu'à neutralité parfaite et on verse la solution éthérée sur le sulfate de soude anhydre. Après évaporation de l'éther le résidu pèse 16 gr.

La diéthylpropylpyrocatechine bout de 133 à 135° sous 14 mm, c'est un liquide incolore d'odeur faible.

24
 Ether méthylénique $C^3H^7-C^6H^3O_2-CH^3$
 ou Propylméthylènepyrocatechine -

Ce composé obtenu par Lieberman
 et Silber a été préparé par réduction
 de l'isosalicylate au moyen de l'alcool
 absolu et du sodium en opérant comme
 nous l'avons dit

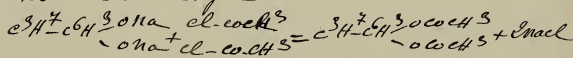
C'est un liquide incolore, très réfringent
 et possédant une odeur agréable, il bout
 de 109° à 112° sous 12 mm et de 228° à 232°
 sous 769 mm

Ethers sels de la propylpyrocatechine.

Ether carbonique: $C^3H^7-C^6H^3O_2-CO$
 Si l'on considère l'acide carbonique comme
 le plus simple des acides organiques nous
 de vus place cet éther ici, mais la diversité
 des modes de formation de ce composé
 et ses propriétés importantes nous le
 font traiter dans un chapitre spécial.

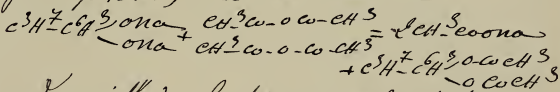
Ether diacétique: $C^3H^7-C^6H^3O_2-CO-CH^3$
 On le prépare par les deux méthodes
 classiques suivantes:

1^{re} Au moyen du chlorure d'acétyle
 On traite la propylpyrocatechine sodée
 en suspension dans l'éther absolu par le
 chlorure d'acétyle



On introduit dans un ballon 50^g d'éther absolu puis 89^g de sodium pulvérisé on ajoute peu à peu 78^g de propylpyrocatechine puis on chauffe à reflux jusqu'à attaque complète du sodium. Quand le ballon contient en suspension dans l'éther le dérivé solide de la propylpyrocatechine à l'état de précipité bien blanc, on ajoute peu à peu et en agitant 89^g de chlorure d'acétyle dans 50^g d'éther absolu; une vive réaction se déclare, on refroidit au besoin, et du chlorure de sodium se précipite. Quand tout le chlorure d'acétyle a été ajouté on chauffe encore au bain marie pendant une demi-heure puis on reprend le contenu du ballon par l'eau qui dissout le chlorure de sodium, l'éther s'écume et distille, l'aim après évaporation 89^g d'éther diacétique.

L'emploi d'anhydride acétique au lieu de chlorure d'acétyle fournit le même produit final de la réaction, mais avec précipitation, l'acétate de soude.



La méthode la plus simple et très
générale, que nous avons l'ailleur employée
pour la préparation de l'éther dibenzoylique,
consiste à dissoudre la propylprocatéchine
dans un léger excès de soude en solution
aqueuse à 1/10 puis on ajoute pour
8 gr de propylprocatéchine 12 gr de chlorure

29

d'acétyle, goutte à goutte et en agitant constamment la température du mélange tend à s'élever, on refroidit au vin.

À la fin de l'opération il se sépare une huile dans la liqueur alcaline; cette huile soumise à la distillation gave l'éther diacétique.

Le procédé suivant donne d'excellents résultats

2^e Etherification au moyen de l'anhydride acétique en présence de chlorure de zinc.

Le chlorure de zinc pour ici le rôle d'agent de condensation, il permet d'etherifier la propylpyrocatéchine par l'anhydride acétique

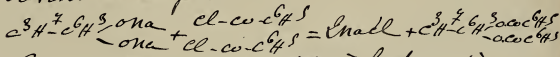
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4 + \text{CH}_3\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3 \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{CH}_3\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3 \end{array} = \text{C}_6\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4 + \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{COCH}_3 \\ \text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3 \end{array}$$

On dissout 15 gr (1 mol.) de propylpyrocatéchine dans un excès d'anhydride acétique 31 gr (plus de quatre mol.), on ajoute ensuite une petite quantité de chlorure de zinc (0 gr 50 à 1 gr) récemment fondu; une réaction vive se déclare, dès que l'on chauffe au bain marie, on maintient la température à 100° pendant 8 ou 6 heures puis on verse le contenu du ballon dans l'eau. On lave l'ouge ment au bicarbonate de soude puis à l'eau pour enlever toute trace d'anhydride. L'huile qui s'est séparée est reprise à l'éther et l'on recueille 16 gr d'éther diacétique bouillant dans le vide à 176°-178° sous 16 mm.

C'est un liquide incolore et inodore -

Éther dibenzaique $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5 \xrightarrow{\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5}$ 30
 $\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$

On peut faire réagir le chlorure de benzaique sur la pyrocatéchine sodée pour obtenir ce composé



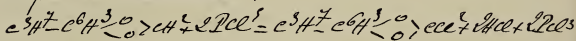
Mais nous avons employé le procédé suivant: 38 de pyrocatéchine sont dissous dans 100 cc de leuor. de soude à 10 pour 100, puis on ajoute un excès de chlorure de benzaique 11850 (Chévre C_6H_5) le chlorure de benzaique est ajouté par très petites portions et en agitant constamment, on entre sans élévation de température pendant la durée de la réaction. Quand tout le chlorure d'acide a été ajouté on continue l'agitation jusqu'à ce que son odeur caractéristique ait disparu. On épuise alors à l'éther la solution alcaline, on lave l'éther à l'eau, puis on évapore après avoir séché.

Le résidu de l'évaporation est un produit huileux qui cristallise spontanément après quelques jours

II Dichlorométhylènedioxypropylbenzène

Nous avons vu plus haut que le perchlorure de phosphore réagissait sur le dihydrosapal ou méthylènedioxypropylbenzène comme une simple source de chlore et donnait un composé chloré contenant le groupement —O>CCl^2 à la place du groupement —O>CH^2 .

La réaction s'effectue conformément à l'équation suivante :



Voici en détail le mode opératoire que nous avons exposé, au mode de préparation du diphenol :

On introduit dans un ballon 140 gr (plus de 2 mol.) de perchlorure de phosphore puis on verse peu à peu dessus et en agitant peu de dihydrosapal ; le contenu du ballon s'échauffe un peu, le liquide rougit et la réaction ne se poursuit pas, si on n'élève pas la température, on chauffe donc au bain d'huile pendant une heure à une heure et demie en laissant le thermomètre du bain monter jusqu'à 130° – 140° ; l'acide chlorhydrique se dégage abondamment. Quand tout le perchlorure a disparu, le contenu du ballon possède une coloration rouge acide ; il faut se précipiter un peu de perchlorure de phosphore, on filtre sur du coton de verre et l'on distille dans le vide, le liquide filtré. En chauffant au bain marie, on

32

separe le trichlorure de phosphore que l'on
caractérise en le distillant à la pression ordinaire
(éb. 78° - 78°) et en le décomposant par l'eau; il
fournit ainsi une solution d'acide phosphoreux
que l'on sature de carbonate de soude.

Le phosphite de soude réduit lentement à
froid et rapidement à chaud la solution aqueuse
de sublimé.

Le résidu de la distillation du trichlorure de
phosphore pèse 728 et se fractionne dans le
vide de la façon suivante; le 1^{er} de produit
passent avant 139° sous 0^{mm}
10^{re} de 139 à 143 sous 0^{mm} ; 50^{re} de 143 à 148
(0^{mm}), enfin 4 à 5^{re} de résines.

La quantité de ces résines pour différentes
opérations est extrêmement variable et
augmente, au détriment du trichlorure
le dihydropyrophosphate est imparfaitement réduit.

L'expérience montre qu'il est nécessaire d'opérer
la distillation du mélange de la réaction, aussitôt
que le trichlorure a disparu, afin d'éviter
un contact prolongé avec le trichlorure de
phosphore à chaud.

Le meilleur rendement obtenu dans nos
essais, nous a donné pour 200 gr de dihydropyrophosphate.
210 gr de trichlorure bouillant de
 142 à 145° (10^{mm})

Le dichlorométhylendioxypropylbenzène
est une liqueur incolore possédant une
odeur forte et tenace; il répand à l'air
libre des fumées d'acide chlorhydrique
rouge, et se renuigrifie après quelque temps.

il ne peut donc être conservé qu'en tubes
scellés ou en flacons hermétiquement clos.

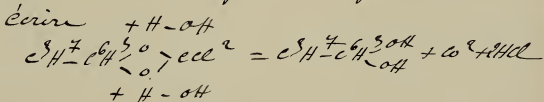
Le dosage de chloro dans ce composé s'accorde
avec la formule $C^{10}H^{10}O_2Cl^2$

Quant à la constitution $C^8H^7C^6H^3O_2 > CCl^2$,
elle est vérifiée par les réactions que nous
exposons ci-après.

1. Action de l'eau. — L'eau réagit
sur le dichlorométhylindioxypropylbenzène
en formant soit le carbonat de propylpyro-
catechine, soit le diphenol lui-même.

a / formation de propylpyrocatechine. —

Si l'on verse peu à peu et en agitant le
dichlorométhylindioxypropylbenzène dans
un excès d'eau, il y a échauffement coloration
du mélange en bleu foncé, la partie
aqueuse devient fortement acide au
tournesol et si l'on chauffe à reflux au
bain de sable pendant l'eau 8 heures pour
achever la réaction, on trouve finalement
de la propylpyrocatechine, en même temps
qu'on a pu constater un départ régulier
d'acide carbonique. On peut donc



C'est la préparation du diphenol.

La liqueur aqueuse acide qui en a épuisée,
pour séparer la propylpyrocatechine,
est soumise à un tirage au diaphragme
et fournit les chiffres correspondants très
semblablement à $EHCl$.

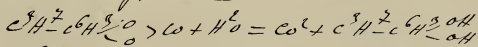
6/ Formation de Carbonate de propyl- 34
pyrocatechine

L'équation ci dessus qui représente l'action de l'eau sur le dichlorométhylindroxypropylbenzène exige deux molécules d'eau, mais on peut considérer que la réaction a lieu en deux phases

Une première molécule d'eau réagissant sur le dernier chlorure donne un carbonate phénolique

$$\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O} > \text{C} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{O} \end{smallmatrix} = \text{C}_6\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O} > \text{CO} + \text{C}_6\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O} > \text{CO}$$

puis cet éther carbonique se dissout par la solution chlorhydrique qui a pour naissance donne le di-phénol



Et c'est ce qui a lieu en réalité; en effet, si l'on traite avec précaution, en refroidissant le dichlorométhylindroxypropylbenzène par l'eau en présence d'un corps tel que le carbonate de chaux qui sature l'acide chlorhydrique au fur et à mesure de sa formation, sans rendre la liqueur alcaline, puisqu'il est insoluble; on isole facilement le carbonate cherché

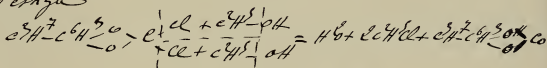
On prend, par exemple 25 grs de dichlorométhylindroxypropylbenzène et on le verse goutte à goutte en agitant énergiquement, dans 100 cc d'eau glacée tenant en suspension 10 grs de carbonate de chaux, on refroidit avec soin. Quand tout le chlorure a été ajouté, on laisse en contact jusqu'au lendemain, en agitant de temps en temps, puis on sépare à l'éther ou l'on reprend avec de l'acide chlorhydrique très dilué pour faciliter la décauchation, puis à l'eau.

après évacuation on évapore l'éther de ³⁸
la solution d'épuisement. Le résidu de cette
évaporation fûit 12^{gr} et fauvint par rectification
dans le vid^{gr} de Carbonat. di-phénolique
bouillant de 140° à 143° sous 16^{mm}, le résidu fûit
1^{gr} environ et est constitué par un peu de di-phénol.

Cette action du perchlorure de phosphore
sur le di-phénol nous a
permis de remplacer simplement H^c du
groupement méthylénique par un atome
d'oxygène



2/ Action de l'alcool absolu. - Le
molecule d'alcool réagit sur le dichlorométhylène
dioxypropylbenzène avec formation de carbonate
de propylpyrocatechine et séparation de chlorure
d'éthyle

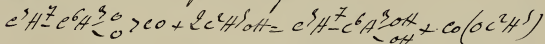


On fait tomber goutte à goutte 23^{gr} de dichloro-
méthylène dioxypropylbenzène dans 18^{gr} d'alcool absolu
en évitant l'évaporation de température. L'alcool
est contenu dans un petit ballon portant une
bouchon à deux trous, l'un s'empourne par une
à un réfrigérant à reflux, l'autre à une ampoule
à robinet qui contient le diarsé chloré; l'extrémité
supérieure du réfrigérant est reliée par un
tube d'air fort recourbé à un serpentin entouré
de glace et de sel, destiné à condenser le chlorure
d'éthyle dans un tube à essai plongé lui-même
dans du chlorure de méthyle. Quand le composé

de chlorure a été ajoutée on chauffe très doucement le mélange de la réaction vers 50° et l'on recueille 381 de chlorure d'éthyle facile à caractériser (Eb. 12°)

Le contenu du ballon, versé sans excès d'eau est épuisé à l'éther. On sépare par distillation dans le vide 109 de carbonate phénolique bouillant à 166 à 170° (20 mm)

Si l'on chauffe cette réaction jusqu'à ébullition de l'alcool, le produit final contient un liquide qui bout vers 70° sous 17 mm et à 126 à 127° à la pression ordinaire, ce corps est du carbonate d'éthyle $\text{Co}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ qui naît par double décomposition entre l'alcool absolu et le carbonate phénolique

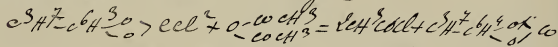


Cette réaction se réalise facilement par ébullition du carbonate avec l'alcool absolu.

On constate la formation de propylpyrocatéchine, à côté du carbonate alcoolique -

3 / Action de l'anhydride acétique.

Si l'on verse goutte à goutte le dichlorométhylène dioxypropylbenzène dans un excès d'anhydride acétique, il y a formation de propylpyrocatéchine et de chlorure d'acétyle



On verse peu à peu 309 de dichlorométhylène dioxypropylbenzène dans 605 d'anhydride acétique qui n'absorbe ainsi un grand excès (Ch. 13, 1) on laisse en contact pendant deux jours puis on rectifie dans le vide.

La portion qui passe avant 100° sous 20 mm

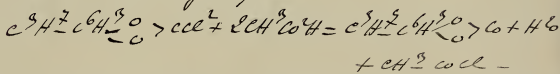
37

pour 188. rectifier à la pression ordinaire
 elle permet de séparer avant 70° 7 à 88° d'un
 liquide fumant à l'air, surtout en présence
 d'ammoniac, et qui s'étherifie immédiate-
 ment l'alcool absolu avec chauffage;
 de composer par l'eau il donne une légère
 aqueux dans laquelle on caractérise
 l'acid acétique et l'acid chlorhydrique.

Le produit de la réaction qui bout
 au-dessus de 100° dans le vide permet de
 séparer après deux rectifications 22 gr
 de liquide bouillant de 148° à 151° (comm.)
 sans dans le caractère du carbonate de
 propylpyrocatechine.

4/ Action de l'acid acétique.

Cette réaction est identique à la précédente
 il y a formation de chlorure d'acétyle
 et de carbonate di-phenolique, mais comme
 une molécule d'eau est mise en liberté
 on ne peut que constater la formation
 d'acid chlorhydrique



30 gr de dichlorométhylène dioxypropylbenzine
 sont versés dans 50 gr d'acid acétique cristallisable
 on constate un léger chauffage et le liquide
 se colore en jaunâtre. Après un contact de
 24 heures de ~~vers~~ le mélange dans de
~~l'eau~~ l'eau froide on chauffe le ballon
 qui baigne au bain marie bouillant
 en faisant le vide et l'on recueille ainsi
 quelques gouttes de chlorure d'acétyle

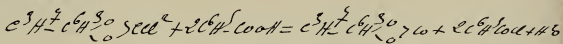
38

Leur caractère que l'on caractérise par leur
point d'ébullition et leur décomposition par
l'eau.

On sépare en outre 17^e l'acide acétique
puis 18^e le carbonate de propylperoxacétique
qui bouillait de 139° à 141° sous 12^{mm}.

5/ Action de l'acide benzoïque. —

L'acide benzoïque réagit d'une façon analogue
à l'acide acétique. L'oxydation se sa fonction
acide permet la formation de carbonate
de propylperoxacétique avec même en liberté
d'une molécule d'eau et de deux molécules
de chlorure de benzoyle; l'équation de la réaction
peut s'écrire



On verse peu à peu 37^e de dichlorométhylène
dioxypropylbenzène dans une solution benzoïque
l'acide benzoïque contenant 30^e de et acide pour
100^e de benzène pur séché sur le sodium. La
liqueur se colore légèrement en jaune sans
échauffement sensible, après un jour de contact
à froid, on chauffe à reflux pendant 6 heures, on
distille la plus grande partie de la benzène au
bain marie puis le résidu dans le vide.

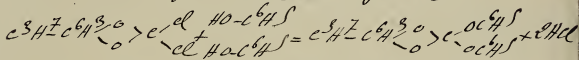
La portion bouillant de 90° à 110° sous 20^{mm}
permet de séparer 69^e de chlorure de benzoyle
bouillant vers 198° à la pression ordinaire et
qui se décompose par l'eau en acide chloroacétique
et acide benzoïque.

La portion de liquide bouillant à une
température plus élevée est portée à la vapeur
et séchée au refroidissement ou au vide. L'épouse

ment à l'éther permet de séparer 12 gr
de carbonat de propylpyrocatechine bouillants
de 140 à 144 sans 14 mm.

Les solutions alcalines contiennent un peu
de pyrocatechine

6 / Action du Phénol. - Le phénol
ordinaire C^6H^5OH , comme son dérivé sodé
réagit vivement sur le dichlorométhylène
dioxypropylbenzène avec formation d'un véri-
table éther orthocarbonique phénolique le
diphénoxy-méthylène dioxypropylbenzène



On fait tomber goutte à goutte 10 gr de
dichlorométhylène dioxypropylbenzène sur 8 gr
de phénol ordinaire (1 mol) vivement
distillé. Le phénol est contenu dans un ballon
à tubulure latérale qui permet de constater
le dégagement d'acide chlorhydrique.

La réaction qui n'est pas très vive à
froid est achevée en chauffant le mélange
au bain marie pendant une demi-heure.

Lorsqu'on distille dans le vide on recueille
à 57° de liquide passant de 17 à 18° sans 17 mm
et constitué par un mélange de phénol de
dichlorométhylène dioxypropylbenzène et de
propylpyrocatechine. Puis il passe 18° sous
une huile épaisse bouillante de 18° à 18°
sans (17 mm), insoluble sans la soude et ne
donnant aucune coloration avec le perchlorure
de fer.

Ce composé est identique à celui préparé de

la façon suivante :

On introduit 496 de sodium pulvérisé dans un ballon contenant 200^{cc} d'éther anhydre, muni d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à robinet, on verse peu à peu 198 de phénol dans sans sans force d'éther absolu, le sodium est attaqué vivement. Bientôt l'attaque s'arrête complètement qu'après avoir chauffé pendant 3 heures en agitant de temps en temps. On ajoute alors lentement 29 de diéthylmethylendioxypropylbenzène sur la banquette de phénol sodé, une vive réaction se déclare et le contenu du ballon prend une teinte gris verdâtre, on active la réaction en chauffant au bain marie pendant une demi-heure.

Après refroidissement on reprend le contenu du ballon par 200^{cc} d'eau distillée, la solution étherique se sépare on la sèche et on l'évapore, elle laisse un résidu qui fond à 17[°] qui fournit à la distillation une huile de phénol ordinaire, un peu de propylproocatechique et une huile 198 d'une liqueur bouillonnante de 27 à 280 sous 17 mm.

Ce liquide est le diéthylmethylendioxypropylbenzène ainsi que le prouvent ses poids moléculaires déterminés par la cryoscopie et son analyse élémentaire.

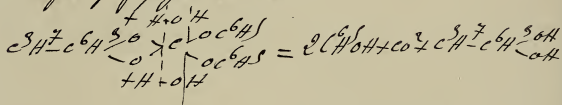
Il se colore rapidement à l'air s'il contient encore de petites quantités de phénol ou de propylproocatechique, mais se conserve inaltéré s'il est à l'état pur.

Quant à la constitution de ce corps

41
elle se trouve établie par l'action de
l'eau et des acides dilués.

Le diphenoxyméthylendioxypropyl-
benzène bout à 177-178° (16 mm) c'est
un liquide jaune clair, très épais et qui
ne cristallise pas, même par un refroidissement
énorme —

Hydrolyse — L'eau à l'ébullition
se dédouble en phénol, acide carbonique
et propylpyrocatechine



Mais quand on prolonge l'ébullition on
se dédoublement n'est jamais complet. Il est
préférable de poursuivre l'hydrolyse par
un acide minéral dilué.

On chauffe à reflux 18 g de diphenoxyméthylendioxypropylbenzène avec 50 g
d'une solution d'acide sulfurique à 4%.
pendant 24 heures environ.

Après ce temps le dégagement
d'acide carbonique a complètement
cessé et l'hydrolyse est complète; on
effrite l'épuisement de la liqueur acide au
moyen de l'éther fournit 4 g d'une huile
qui donne à la distillation 19 g de phénol
et 17 g de propylpyrocatechine qui bouillonne
vers 170° sous 30 mm.

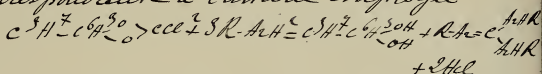
Le phénol ordinaire formé est facile à
caractériser par son odeur, sa solubilité dans
l'eau, la coloration produite par le perchlorure

de fer. L'eau de brome provoque dans la⁴²
solution aqueuse de phénol la précipité
caractéristique de trichlorophénol.

Les alcalis en solution aqueuse
produisent bien même facilement cette
réaction.

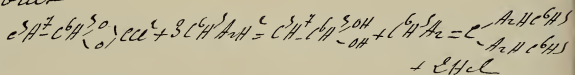
7/ Action des amines.

Les amines primaires réagissent sur le
dichlorométhylène-dioxypropylbenzène à
froid et immédiatement avec séparation
de propylpipécatéchine et d'un composé
cristallin qui n'est autre que le chlorhydrate
de la guanidine trisubstituée symétrique
correspondant à l'amine employée.



a/ Aniline. — On verse goutte à goutte
et en agitant 10 gr de dichlorométhylène-dioxypropyl-
benzène dans 100 gr d'aniline, le mélange de
la réaction s'échauffe fortement et se prend
en masse solide cristalline par refroidissement
on lave les cristaux en les broyant au mortier
avec une solution diluée d'acide chlorhydrique
distillée à enlever l'excès d'aniline.

On lave ensuite les cristaux encore à l'éther
et on obtient un produit solide pulvérulent
qui est du chlorhydrate de triphénylguanidine
brut.



La propylpipécatéchine qui a pris naissance
dans cette réaction se caractérise facilement dans

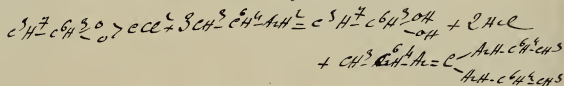
45

la liqueur éthérée qui a lavé le produit solide.

Distillé avec de la benzine de soude on obtient le produit solide permet d'obtenir la base à l'état libre on l'ose à l'eau a pris le long à la soude et l'on fait cristalliser dans l'alcool dilué; la cristallisation donne des cristaux soyeux qui fondent à 145° .

Le point de fusion indiqué par Dixon (Chem. Society. 75, 405) est 144° .

6/Coluidine. - La paratoluidine réagit sur le dichlorométhylène dioxypropylbenzène avec séparation de triparatolylguanidine. La réaction est analogue à la précédente:



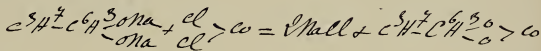
On met la Coluidine en solution dans l'éther absolu et l'on ajoute peu à peu le dichlorure devant lui-même dans le même véhicule, il se forme un précipité abondant dont on sépare la triparatolylguanidine comme ci-dessus.

Après cristallisation dans l'alcool dilué la triparatolylguanidine se présente en fines aiguilles qui fondent à 128° .

Meyer et Witt (Zeitschrift für Chemie 1868, 610) indiquent 128° pour le point de fusion de ce composé —

III Carbonate de propylpyrocatechine.

Le carbonate de propylpyrocatechine, formé dans les nombreuses réactions que nous avons exposées a été préparé directement au moyen de la propylpyrocatechine et de l'oxychlorure de Carbone



On fait le dérivé sodé de la propylpyrocatechine en ajoutant peu à peu le diphtérol à la 9^{te} de sodium en suspension dans l'éther absolu. On agite sur 19^g de diphtérol.

Quand tout le sodium est attaqué, on ajoute peu à peu 80^g d'une solution homogène d'oxychlorure de carbone à 10 pour cent.

La réaction est très vive, le liquide prend sa coloration; on l'agit en contact pendant une dizaine d'heures et l'on décompose par l'eau glacée. La liqueur surnageante est décantée, lavée à la soude diluée puis à l'eau et séchée. Après évaporation on recueille 89^g Som liquide qui bout de 159^à 161° (12 mm)

C'est le carbonate de propylpyrocatechine liquide incolore, à odeur faible et qui ne cristallise pas, même par refroidissement sans un mélange de glace et de sel

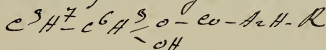
L'eau, l'alcool, les acides dilués et les alcalis le décomposent facilement avec formation de propylpyrocatechine.

Le carbonate de pyrocatechine traité ⁴⁵
 par le perchlorure de phosphore ne réagit
 pas le dichlorométhylène diisopropylbenzène
 par sa formation du groupement $-O-CO$
 ou groupement $-O-COCl$ ou séparément
 l'oxychlorure de phosphore

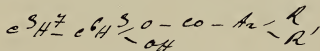
Si l'on traite 9 gr de carbonate par 11 gr
 de PCl^5 (mol) ce composé ne fond à chaud
 mais se reprécipite à froid et par lavage
 au benzène on retrouve le carbonate phénolique
 inchangé

L'action du Carbonate de pyrocatechine
 sur les amines donne lieu à la formation
 de corps cristallins qui sont de véritables
 sels phénoliques.

Les amines primaires fournissent
 des dérivés de la forme générale

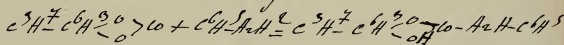


et les amines secondaires des dérivés de la forme



Nous avons préparé les dérivés correspondants
 à l'aniline à la paraphénytidine et à
 la méthylaniline -

Aniline - L'aniline réagit
 immédiatement et à froid

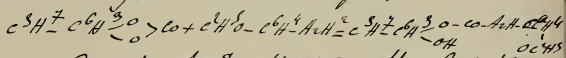


on verse peu à peu en agitant 3 gr d'aniline
 dans 3 gr de carbonate phénolique il se produit
 un léger chauffage, la masse s'épaissit et
 se prend bientôt à l'état solide, on cesse
 après quelques heures de contact, et l'on fait

46

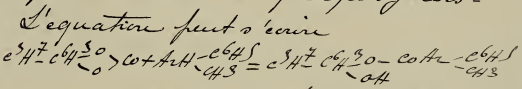
cristalliser dans la benzine - Les fines aiguilles
blanches obtenues sont solubles dans la soude
chaude et fondent à 142°

Paraphénétidine. - La paraphénétidine
donne comme l'aniline un dérivé cristallin
qui prend naissance par simple
contact à froid des deux composés



On ajoute goutte à goutte le dichlorate
sans son poids d'ammoniaque en agitant. Le
mélange se prend rapidement en bouillie
épaisse ou en masse, et l'on fait cristalliser
le corps solide obtenu dans la benzine.
Les cristaux blancs obtenus fondent alors à 124°

Méthylaniline. - La formation
d'un dérivé cristallin ne fait ici seulement
après un contact de quelques jours -



Après séparation du produit solide on le
fait cristalliser dans la benzine il se précipite
avec difficulté des cristaux fins qui fondent
à 114° .

IV Isopropylpyrocatechine

L'isopropylpyrocatechine $\begin{matrix} \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \\ & \diagdown & / \\ & \text{CH} & - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{OH} \end{matrix}$ (3)
 $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \end{matrix}$ (1)
 $\begin{matrix} & & \text{OH} \\ & & | \\ & & \text{CH} \end{matrix}$ (4)
 nouveau diphenol arthro que nous avons obtenu en siffire de la propylpyrocatechine que par le groupement propylique qui est remplacé par le groupement isopropylque.

L'isopropylpyrocatechine a été préparée par deux méthodes distinctes:

1^{re} au moyen de l'isopropylveratrol

2^{de} au moyen de l'isopropylmethylène pyrocatechine.

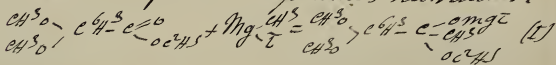
1/ Isopropylveratrol: $\begin{matrix} \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \\ & \diagdown & / \\ & \text{CH} & - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{OCH}_3 \end{matrix}$ (3)
 $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \end{matrix}$ (1)
 $\begin{matrix} & & \text{OCH}_3 \\ & & | \\ & & \text{CH} \end{matrix}$ (4)

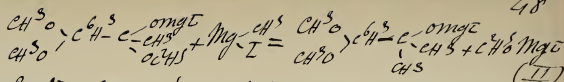
Ce corps s'obtient par réduction du d'acide méthacéthylque correspondant; le pseudo méthylengénol: $\begin{matrix} \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \\ & \diagdown & / \\ & \text{CH} & - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{OCH}_3 \\ & & | \\ & & \text{OCH}_3 \end{matrix}$

Pseudométhylengénol. — On prépare ce composé en employant la méthode générale indiquée par MM. Bisal et Esseneau [Comptes rendus de l'acad. des sciences 8. 188. p. 161] qui permet de transformer un groupement éther-sel $\text{C}=\text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{R}$ en groupement méthacéthylque $\text{C}=\text{CH}_2$
 $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \end{matrix}$

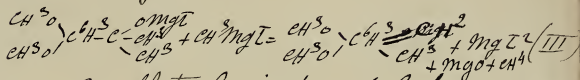
On traite le veratrol d'éthyle par un excès de solution de méthylmagnésium.

Le mécanisme de la réaction ne paraît pas absolument fixé, cependant les faits peuvent se traduire par les équations suivantes:





Enfin l'excès de reactif magnésien joue le rôle de dihydratant:



On effectue la réaction de la façon suivante.

On prépare l'iodure de méthylmagnésium avec 10 gr de rognons de ce métal et 112 gr d'iodure de méthyle en présence de 100 cc d'éther anhydre quand le reactif magnésien est obtenu par la méthode ordinaire des réactions de M. Gergnard on ajoute goutte à goutte sans laisser refroidir l'éther 112 gr de iodure d'éthyle dissous dans 100 cc d'éther, on agite constamment pendant cette addition, la réaction s'effectue avec production d'une mousse abondante. quand tout l'éther a été ajouté on décompose le contenu du ballon par l'eau chlorhydrique diluée, on sépare la couche éthérée que l'on lave, sèche et évapore.

Le résidu distille sans le résidu en perdant d'abord de l'eau, on le sèche de nouveau et l'on obtient 30 à 32 gr de pseudométhylcugénol bouillant à 149 à 152°

~ Réduction du pseudométhylcugénol

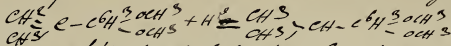
La chaîne méthoéthénylique

$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{C} -$ se fixe facilement deux atomes d'hydrogène en se transformant en chaîne isopropylénique (M. Duffman, comptes rendus de l'académie sciences 6.134 p. 845)

En appliquant cette méthode de réduction au succinimide à l'alcool absolu

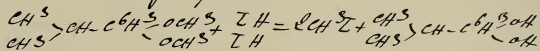
49

Camillaut j'ai obtenu l'isopropylvinatol
identique à celui de M. M. Bibal et Dessenau



L'isopropylvinatol bout de 154 à 157
sans Co^{mm} - et de 152 à 155 à la pression ordinaire

Isopropylpyrocatechine. - L'entrem
ment de deux groupes méthyle à l'isopropyl
vinatol fournit le diphtinol correspondant;
la réaction est parallèle à celle qui a lieu
quand on traite le propylvinatol par de
l'acide iodhydrique



Dans un ballon muni d'un réfrigérant
disposé pour la distillation, on introduit 10 gr
d'isopropylvinatol et 32 gr d'une solution aqueuse
d'acide iodhydrique Camillaut à 127 ($D=1,8$)
contenant environ 18 gr de gaz HI (Ch. 14 gr)

Le mélange s'échauffe spontanément et
en chauffant doucement l'écoulement de méthyle
perm à la distillation. Un thermomètre placé
dans le col du ballon monte de 100° à 160° et l'on
recueille 14 gr d'écoulement de méthyle (Ch. 15 gr)

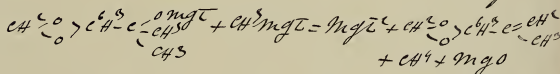
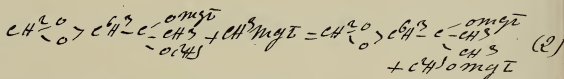
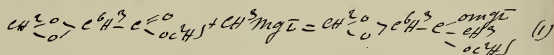
Le contenu du ballon fortement coloré par
l'écoulement mis en liberté est repris à l'éther,
l'ore au limbeste, à l'eau, et la solution
éthérée est séchée puis évaporée; il reste
un résidu qui pèse 6 gr et qui bout de 167 à
169° sans Co^{mm} , c'est l'isopropylpyrocatechine
qui se solidifie par refroidissement et
possède toutes les propriétés de celle qui a
été obtenue de la façon suivante:

50

2/ Isopropylméthylène pyrocatechinique
 Ce composé qui est représenté par la formule
 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_3\text{O} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH}^2$ s'obtient en réduisant le
 pseudosaprol $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_3\text{O} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH}^2$ au moyen
 du sodium et de l'alcool absolu bouillant.

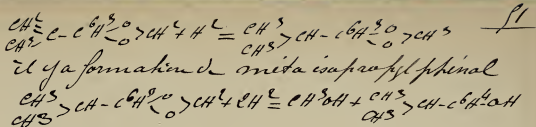
~ Pseudosaprol. - Quand on fait réagir
 l'iodure de méthylmagnésium, CH_3MgI sur un
 éther pipéronylique on obtient le pseudosaprol
 (Mm. Béal et Biffeneau Bull. soc. chimique
 3^e série t. 27)

La suite des réactions est analogue à celle
 du viratrate



On verra comme dans le cas du viratrate
 3 gr de pipéronylate d'éthyle dans le sulfur
 magnésium enroulé chaud et préparé avec
 114 gr d'iodure de méthyle, 48 gr de rognures de
 magnésium et 200 cc d'éther.

On obtient finalement 24 gr de pseudo
 saprol bouillant de 124° à 126° sous 16 mm
 et fixant très abondamment le brome
 ~ Isopropylméthylène pyrocatechinique - Ce
 corps a aussi été préparé par Mm. Béal
 et Biffeneau (Bull. soc. chim.
 dans la généralisation de la réduction des
 chaînes méthocétényles des éthers phénoliques
 à côté de la réduction cherchée



§ 2^e Le pseudosapul dissous dans 500^e de Solv. absolu sont versés dans un ballon contenant 60 gr de sodium, le ballon est muni d'un b. en refroidissant et l'on introduit la liqueur alcoolique au moyen d'une ampoule à brome. Quand tout le sodium est dissous on isole le corps résiduel par le procédé habituel et l'on en obtient 16 gr qui bouillent de 114 à 116° sans 18^{mm}.

Le méta isopropyl phénol se trouve sans la liqueur alcaline, il bout de 124° à 126° sans 23^{mm}

~ Dichlorométhylène dioxyméthyl isopropyl benzène
Ce dernier prend naissance quand on traite une molécule d'isopropylméthylène pyrocatechine par deux molécules de perchlore de phosphore

$$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 > \text{CH} - \text{C} \begin{array}{c} \text{H}^3 \text{O} \\ \text{H}^3 \text{O} \end{array} > \text{CH}^2 + 2 \text{Cl}^2 = \text{CH}^3 > \text{CH} - \text{C} \begin{array}{c} \text{H}^3 \text{O} \\ \text{H}^3 \text{O} \end{array} > \text{CCl}^2 + \text{HCl} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} + 2 \text{Cl}^2$$

On introduit dans un ballon 70 gr de Cl^2 et 25 gr d'isopropylméthylène pyrocatechine la réaction s'effectue au bain d'huile à 140°-150° et fournit du trichlore de phosphore faible à caractères aigus que le trichlore dichloré cherche qui bout de 131 à 134 sans 12^{mm} on recueille 25 gr de ce composé

Le dichlorométhylène isopropyl dioxyméthyl benzène est une liquide, incolore, fumant à l'air et qui bout de 132 à 133 sans 12^{mm}.

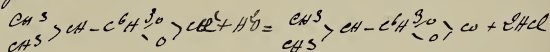
92

Ce composé ne se conserve qu'en vase scellé
ou sans une flaque hermétiquement close.

L'eau réagit sur ce composé avec formation
de Carbonate d'isopropylpyrocatechine ou de
diphénol ortho.

~ Carbonate d'isopropylpyrocatechine

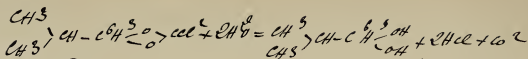
Une molécule d'eau réagit sur le dichloro
méthylène dioxisopropylbenzène et la réaction
seut s'écrire



On verse goutte à goutte 10 gr de dichloro méthyl-
ène dioxisopropylbenzène sur 100 gr de glaise
en présence d'un excès de carbonate de chaux, et
un dégagement d'acide carbonique se produit;
quand tout le composé chloré a été ajouté
on continue l'agitation pendant un heure
environ puis on épuise à l'éther en ajoutant
un peu d'acide chlorhydrique pour dissoudre
l'excès de carbonate de chaux, n'ala faut
la recantation. On recueille 8 gr de carbonate
d'isopropylpyrocatechine qui bout de 135 à 137°
sous 13 mm et cristallise par refroidissement.

Ce produit cristallin se dissout sans sans
les dissolvants organiques et cependant
obtenu en fines paillettes sans la ligne
légère (30°-60°) ces paillettes fondent à 40°

~ Isopropylpyrocatechine - L'eau
en excès et à chaud provoque la séparation du
groupement = CCl₂ à l'état d'acide carbonique
et d'acide chlorhydrique avec formation
d'isopropylpyrocatechine, et l'on peut



Dans 100^e s'eau on ajoute 15 gr de dichloro-méthylène d'oxyisopropylbenzine; une vive réaction se déclare avec coloration de la partie huileuse en suspension sans l'eau. Le mélange se chauffe; on chauffe le tout à reflux au bain de sable sans au ballon muni d'un réfrigérant. Il est facile de vérifier le départ d'acide carbonique. Après 3 ou 4 heures d'ébullition on laisse refroidir et on épuise à l'éther. Il est bon de purifier le dichlorométhylène en épuisant l'éther par une limonade de soude diluée, on remet l'isopropylpyrocatechine en li-bati en agitant la liqueur alcaline. On en obtient ici 7 gr bouillant dans le vide de 167 à 169° sous 26^{mm}, et de 270° à 272° à la pression ordinaire.

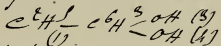
L'isopropylpyrocatechine se prend sous forme dure, et notamment par refroidissement sa solubilité sans l'eau est faible, mais elle se dissout abondamment dans les solvants organiques. La liqueur légère peut seule permettre de l'obtenir en petites brillantes fontant à 78°.

La solution aqueuse de perchlorure de fer colore la propylpyrocatechine en vert qui passe au rouge mince par addition de carbonate de soude.

L'azotate d'argent ammoniacal et la liqueur cupropotassique sont réduits par l'isopropylpyrocatechine.

V.- Ethylpyrocatechine

L'éthylpurcatechine que nous avons préparée possède la formule suivante

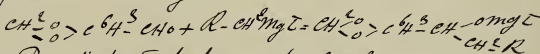


La constitution se trouve établie par son mode de préparation.

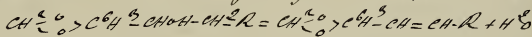
Nous avons, en effet, obtenu ce nouveau di-phénol à partir du pipéronal

L'éthylpyrocatechin constitue le dernier terme dans la série des diphenols ortho, que l'on puisse préparer par cette méthode qui permet de préparer tous les homologues supérieurs.

Si l'on fait réagir une solution de l'alcool magnésien sur le Pipérol, on obtient un alcool secondaire qui naît de la fonction aldéhyde.



Par distillation, cet alcool secondaire
fournit le divinyl éthylénique correspondant
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$



Or si nous remplaçons E par H nous
devrions employer l'isoture de Methylène qui
donne avec le pyroval l'alcool $\text{CH}_2\text{O} > \text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$
et le séviré éthylénique $\text{CH}_2\text{O} > \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CH}^2$ au
Vinylmethylène pyrocatéchine, ces deux
composés ont été isolés par M. Klages
(Berichte der Deutsch. chem. Gesell. 38 p. 3191)

Voici le procédé de préparation un peu
différents qui nous a fourni la Ninylenéthylène

propagatives dans les meilleures conditions.]]

Le dihydrate le plus favorable est ici l'exis de reactif organomagnésien employé dans la réaction

On fait l'iodure de méthylmagnésien avec 90% d'iodure de méthyle et 18% de rognures de magnésium, sans éther absolu. Quand l'attaque du magnésium est complètement achevée, on ajoute le pipéronal dissous dans l'éther absolu (4% de pipéronal pour 100% d'éther) en versant dans la solution éthérée du reactif magnésien, en core chaude.

Quand tout le pipéronal a été ajouté, on agite vivement pendant 10 minutes en chauffant encore pendant ce temps à 40° . On verse ensuite la liqueur éthérée sur de l'eau chlorée froide de lui puis on la lave à l'eau, on la sèche et on évapore l'éther. Le résidu moussant abondamment à la distillation sans le vide en perdant de l'eau et le thermomètre de l'appareil monte de 100° à 120° sans 15 mm

Le produit ainsi distillé est repris à l'éther sec et redistillé. On recueille alors 30% de liquide à 112° - 113° sous 10 mm qui fixe abondamment le brome et identique à celui obtenu par M. Klager.

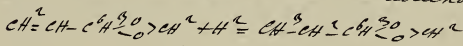
On comme nous voulons provoquer le départ du groupement méthylénique au moyen du perchlore de phosphore nous devons saturer la chaîne latérale

-CH=CH² et la transformer en chaîne }⁸⁶
éthylrique - CH²-CH³.

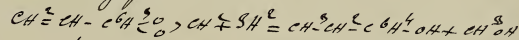
~ Ethylmethylique pyrocatechinique ou
Méthylèneéthylidionylbenzène: CH²-CH²-C⁶H⁴-O-CH²

La réduction s'effectue par la méthode
suivante identique à celle qui nous a déjà
servi.

Quand on traite la vinylmethylique pyro-
catechinique par le sodium et l'alcool absolu
bouillant on obtient bien la réduction



mais il se produit en même temps du
métaéthylphénol



La réduction du composé vinylique est
plus difficile à réaliser que celle du composé
propényle. La quantité de sodium qui
a été employée est 9H²

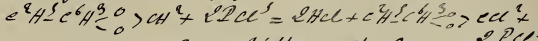
On dissout 50gr de vinylmethylique pyro-
catechinique dans 600cc d'alcool absolu et l'on
fait couler cette solution sur 150gr de sodium.

Quand tout le sodium est dissout on achève
la réaction comme celle que nous avons
rencontrée jusqu'ici et l'on recueille 28gr
d'ethylmethylique pyrocatechinique bouillant
à 103°-104° sous 12 mm et fixant sur le
brome. Ce corps bout comme celui de
M. Klager à 213°-215° à la pression ordinaire
quoique l'auteur indique comme point
d'ébullition dans le vide 92°-93° sous 17 mm

La liqueur alcaline abandonnée 6gr
de métaéthylphénol identique à celui

qui ont obtenu M. M. Béal et Chauf (Bull. Soc. chim. 3^e série, 11, 212) ⁸⁷

~ Dichlorométhyléthylindioxyéthylbenzène
Le perchlorure de phosphore réagit sur
l'éthylmethylpyrocatéchine en donnant:



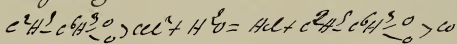
On verse 50 gr d'éthylmethylpyrocatéchine
sur 90 gr de perchlorure de phosphore et
l'on provoque la réaction en chauffant
vers 150°. On sépare le trichlorure de
phosphore comme dans les réactions précé-
dentes et l'on obtient 28 gr de dichlorométhyl-
éthylbenzène bouillant de 133° à 137°
sans comm.

Ce dérivé dichloré possède les mêmes
caractères de stabilité que ses homologues
propyloxy.

L'eau donne en réagissant sur lui
soit le carbonate soit le diphenol correspon-
dant.

~ Carbonate d'éthylpyrocatéchine

L'eau glacée mélangée de carbonate
de chaux décompose le dichlorométhyléthyl-
indioxyéthylbenzène en lui enlevant son chlore:

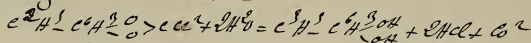


Le mode opératoire est toujours
identique et permet de préparer 10 gr
de carbonate phénolique à partir de 15 gr
de composé chloré.

Le carbonate d'éthylpyrocatéchine
baut à 135°-137° sans comm, c'est un
liquide incolore et possédant une odeur faible.

~ Ethylpyrocatechine: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ 58

Ce diphenol prend naissance
par ébullition du dichlorométhylindiacétyle
benzène avec de l'eau



Loge de virure dichlorure chauffée ainsi
avec 50% d'eau à reflux pendant 3 ou 4 heures
donnent un dégagement d'acide carbonique
faible à caractériser et il se forme 11% de
diphenol qui se prend en masse par refroidissement.

L'Ethylpyrocatechine est un corps solide
blanc qui se présente en masses compactes
et dures quand il s'est solidifié spontanément
après distillation dans le vide, ces masses fondent
entre les doigts (vers 35°). Ce diphenol est
très soluble dans l'eau, il se dissout en effet
sans main de son poids d'eau.

L'Ethylpyrocatechine bout à 157°.160°
sans 19 mm et à 264°.266° à la pression
ordinaire.

La solubilité dans tous les dissolvants
organiques ne permet pas de le faire
cristalliser, cependant, la ligraïne légère
(30-40°) nous a permis d'obtenir quelques
aiguilles fines fondant à 40°.

L'Ethylpyrocatechine possède
les réactions colorées des diphenols ortho et
effectue les mêmes réactions de réduction.

Conclusions —

Il résulte de ce qui précède que l'on peut préparer tous les éthers de la pyrocatéchine par deux méthodes principales :

1/ La première consiste à aspirer la diméthylation des éthers correspondants au moyen des hydrauxes en adoptant le mode opératoire particulier à chacun de ces hydrauxes.

Cette méthode sera avantageuse toutes les fois que l'on trouvera l'éther méthylé plus homologué du gaidéol ou du viratol à l'état naturel ou encore qu'un de ses dérivés naturels, comme l'eugénol, permettra de l'obtenir facilement.

2/ La deuxième méthode consiste à détruire l'éther méthylé correspondant au moyen du perchlorure de phosphore puis de l'eau.

L'action du perchlorure se porte toujours sur la fonction éther méthylénique et nous avons vu combien était grande la mobilité du groupement $=CH^2$.

Quand la substitution du chlore à l'hydrogène est effectuée, le nouveau groupement $=O>CCl^2$ réagit avec une grande facilité :

avec les corps qui peuvent perdre un atome d'oxygène et fixer le chlore, tels sont : l'eau, l'alcéol, l'acide acétique, les acides organiques en général et leurs anhydrides. Dans ce cas il se forme

Le carbonat-diphénolique $\text{--O--C}_6\text{H}_4\text{--CO--}$
 avec le phénol ordinaire le chlorure
 de phényle ne s'éliminant pas il se forme
 un éther orthocarbonique-phénolique -

Avec les amines, les guanidines
 substitués symétriques prennent naissance.
 Ces corps ont été proposés comme médicaments.

Le groupement $\text{--O--C}_6\text{H}_4\text{--CO--}$, carbonat
 de phénol n'est pas moins actif. Les amines
 donnent, en effet, avec ce composé des
 triethanes phénoliques, homologues de
 celles que l'on peut obtenir avec le
 carbonat de pyrocatechine. L'hydrazine
 la phénylhydrazine, la semi carbazide
 réagissent sur ce composé en donnant
 des corps qui possèdent encore un
 groupement ArH et peuvent alors se
 combiner à une deuxième molécule
 de carbonate, on a une molécule dialcylph
 ou de cetne.

En fin par saponification
 complète on obtient le diphénol -

Quant à l'éther méthylénique
 quel qu'il soit on peut le préparer
 à partir du pipéronal qui possède
 la fonction lactone formée et dont le groupement
 aldéhydique permet de créer
 la série de chaînes latérales saturées
 correspondantes aux carbures.

L'Éthyl-pyrocatechine est le premier
 termes des diphenols (3,4) que l'on peut
 préparer par cette méthode.



